DISSERTATIONS-AUSZUG

Bildungsbedingungen und Konstellation bei den Ringsystemen des cis- und trans- Dekalins

Auszug aus der Inaugural-Dissertation desselben Titels
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen

vorgelegt von

RAMCHANDRA RASHINGKAR

aus Kolhapur (Indien)
geboren am 19. September 1929

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Juni 1960

Dekan: Professor Dr. W. von Engelhardt
1. Berichterstatter: Professor Dr. Walter Hückel
2. Berichterstatter: Professor Dr. C.-H. Brieskorn

Ein Exemplar der vollständigen Dissertation in Maschienschrift und ein kleinfilmnegativ und -positiv (Format 24 x 36 mm) befinden sich in der Universitätsbibliothek in Tübingen. Der Positivfilm kann in der Universitätsbibliothek benutzt werden. Auf Wunsch gibt die Universitätsbibliothek Positivkopien zu dem jeweils gültigen Kostensatz ab.

6662

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Für die kinetischen Untersuchungen wurden die Stereoisomeren des ß-Dekalols in reiner Form benötigt. Dazu wurden vom ß-Naphthol und ar- und ac-ß-Tetralol ausgehend verschiedene Reduktionen mit verschiedenen Katalysatoren unter verschiedenen Temperaturen erprobt.

Hydrierungen von ß-Naphthol mit Kumetat-Nickel-Katalysator sowie mit Kupferchromit-Katalysator gaben ß-Tetralolgemische, in denen hauptsächlich (über 70 %) ar-ß-Tetralol enthalten war.

ac-ß-Tetralol wird am bestens durch die Hydrierung von ß-Naphthol mit Natrium in absolutem Äthanol hergestellt.

Die Hydrierungen von ß-Naphthol sowie ar-ß-Tetralol mit Katalysatoren wie Raneynickel, Kupferoxyd und Kumetatnickel unter verschiedenen Bedingungen gaben hauptsächlich cis-ß-Dekalol Schmp. 105 °. Dieses konnte durch mehrmaliges Umkristallisieren reine erhalten worden.

Cis-ß-Dekalol (Schmp. 105 °) wurde zum cis-ß-Dekalon oxydiert, das Keton über das Semicarbazon gereinigt und im absolutem Äthanol mit Natrium reduziert. Das entstandene cis-ß-Dekalolgemisch bestand aus etwa 40 % des Isomeren vom Schmp. 18 °. Es wurde über das saure Phthalat durch mehrmaliges Umkristallisieren und anschließend durch Verseifung der reinen Phthalats rein gewonnen.

Für die Darstellung von trans-ß-Dekalol hat es bis jetzt keinen einfachen Weg aus leicht zugänglichem Material gegeben. Es ist gelungen, durch Druckhydrierung von ar-ß-Tetralol mit Kupferchromit-Katalysator bei etwa 125° ein Gemisch zu erhalten, das etwa 85% trans-ß-Dekalole enthält, wobei die Hauptmenge das trans-ß-Dekalol Schmp. 75° ist. Die Isomerisierung von cis-ß-Dekalolgemisch mit dem selben Katalysator ergab ein an trans-ß-Dekalol reiches Gemisch mit ähnlichem Isomerenverhältnis. Die Isomerisierung von cis-ß-Dekalol mit Kumetatnickel-Katalysator bei 250° ergab ein etwa 90% trans-ß-Dekalole enthaltendes Gemisch, das hauptsächlich aus trans-ß-Dekalol Schmp. 53° bestand. Es ist damit ein sicherer Weg zur Darstellung der ß-substituierten trans-Dekaline erschlossen worden.

Von diesen Alkoholen wurden die p-Toluolsulfonate dargestellt und mit abs. Äthanol bei der verschiedenen Temperaturen solvolysiert.

Ergebnisse der kinetischen Messungen

Äthanolyse des cis-ß-Dekalols (Schmp. 105°) p-Toluolsulfonat (Schmp. 78°)

Temp.	Reaktionsgeschwindigkeit = k	% K. W., auf Gesamtumsatz berechnet	Aktivierungsenergie in kcal.
50°	$(2{,}91 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-6}$	82,9	$q\ 75°/50° = 25{,}66$
60°	$(10{,}15 \pm 0{,}24) \cdot 10^{-6}$	85,8	$q\ 60°/50° = 26{,}16$
75°	$(5{,}19 \pm 0{,}47) \cdot 10^{-5}$	82,4	$q\ 75°/60° = 24{,}97$

Äthanolyse des cis-ß-Dekalols (Schmp. 18°) p-Toluolsulfonat (Schmp. 65°)

50°	$(5{,}69 \pm 0{,}015) \cdot 10^{-7}$	47,0	$q\ 60°/50° = 27{,}2$
60°	$(2{,}04 \pm 0{,}04) \cdot 10^{-6}$	55,1	$q\ 60°/50° = 27{,}2$

Äthanolyse des trans-ß-Dekalols (Schmp. 75°) p-Toluolsulfonat Schmp. 63°)

50°	$(3{,}97 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-7}$	60,7	$q\ 60°/50° = 27{,}91$
60°	$(1{,}47 \pm 0{,}04) \cdot 10^{-6}$	58,7	$q\ 60°/50° = 27{,}91$

Gleichgewichtseinstellung von cis-ß-Dekalol (Schmp. 105°) mit Aluminiumisopropylat mit etwas Aceton bei 110°—115° gab 87 % cis-ß-Dekalol (Schmp. 105°) und 13 % cis-ß-Dekalol (Schmp. 18°).

Aus den bekannten experimentellen Daten wurde dem ß-Dekalol (Schmp. 105°) $2^{c}9^{c}10^{c}$, dem ß-Dekalol (Schmp. 18°) $2^{t}9^{c}10^{c}$, dem ß-Dekalol (Schmp. 75°) $2^{c}9^{c}10^{t}$ und dem ß-Dekalol (Schmp. 53°) $2^{t}9^{c}10^{t}$ Konfiguration zugeordnet.

Im Lichte der modernen Konstellationsanalyse erscheint es, daß die Derivate des cis- und trans-Dekalins nicht konstellativ einheitlich sind.

Gulde-Druck Tübingen